

# 高级氧化法处理难降解有机废水的研究进展

刘 亮

(河北工程大学水电学院,河北 邯郸 056021)

**摘 要:**在一些工业废水中往往含有大量难降解有机污染物,这些物质通常难以用常规方法进行处理。高级氧化技术对废水中难降解有机物质有较高的去除效率,因而近年来受到广泛关注。本文综述了近年来高级氧化技术在有机废水处理中的研究进展与发展方向,并阐述了高级氧化法的技术特点以及在应用中存在的一些问题。

**关键词:**高级氧化技术;有机废水;难降解有机污染物;羟基自由基

**中图分类号:**X703.1

目前国内对工业生产中产生的有机废水大多采用生化法进行处理,然而这些废水的可生化性往往较差,例如在焦化废水、印染废水、制药废水中往往存在大量的难降解有机污染物,因此绝大多数生化处理法的处理效果并不理想,出水的 COD 含量均较高,大部分企业出水不能达标。而现有的能实现达标排放的生物处理方法的初期工程投资大、占地面积大,进水水质要求苛刻、吨水处理运行费用高,使得大多数企业难以接受。而传统的物理化学方法在去除废水难降解有机物质以及提高废水的可生化性等方面存在不足。

近年来,国内外对难降解有机废水的处理方法做过多方面的研究,提出过各种各样的改进或新的处理方法,各种新的技术不断产生,尤其是高级氧化技术,引起越来越多水处理工作者的注意。高级氧化技术与传统的处理方法相比具有明显的优势,因而越来越受到重视。

本文对国内外应用高级氧化技术处理难降解有机废水的研究进展情况进行了较为全面的综述,阐述了高级氧化技术的原理、特点以及其研究进展与发展方向。

## 1 高级氧化法概述

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes 简称 AOPs)是近 20 年来水处理领域兴起的新技术,通常指在环境温度和压力下通过产生具有高反应活性的羟基自由基( $\cdot\text{HO}$ )来氧化降解有机污染物的处理方法<sup>[1]</sup>。高级氧化技术的关键是产生高活性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),一般采用加入氧化剂、催化剂或借助紫外光、超声波等多种途径产生<sup>[2]</sup>。按所用的氧化剂及催化条件的不同,高级氧化技术通

常包括 Fenton 试剂法及类 Fenton 试剂法、组合类臭氧法、半导体光催化氧化法、超声化学氧化法、湿式催化氧化法、超临界氧化法等。但无论是哪种高级氧化体系,羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )都是氧化剂的主体。高级氧化技术就是不断的提高羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )生成率和利用率的过程。羟基自由基反应是高级氧化技术的根本特点。

## 2 高级氧化法的技术特点

与其他氧化法相比,高级氧化技术具有以下优点:①氧化能力强,羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的相对氧化还原电位为 2.80 V,是目前已知的可在水处理中应用的最强氧化剂,其在溶液中存在时间非常短暂,一般是从有机物分子中夺取一个氢原子而生成水。②反应速率常数大,羟基自由基与大多数有机物反应的速率常数在  $10^6 \sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ 。③对有机物的选择小,羟基自由基与有机物作用时,无论是何种物质,无论多大浓度,均可将其氧化降解。④羟基自由基寿命短,羟基自由基是高级氧化过程中生成的具有高度活性的中间产物,在不同的环境介质中,其存在的时间有一定差别,但一般都小于  $10^{-4} \text{ s}$ 。⑤处理效率高,不会产生大量的其他化学物质以及生物污泥,大部分的有机物都可以被完全矿化,对废水中不可生化的有机污染物的降解能力很强。

但同时高级氧化法作为一种新兴技术也存在一些不足,需要进一步加以完善。首先高级氧化法的处理成本一般较高,在处理过程中会消耗掉较多的化学试剂及电能。其次有些高级氧化法对反应条件要求较高。例如 Fenton 氧化法一般要求在 PH 值为 3.5 以下进行时才会有较高的氧化效率,而通常废水的 pH 都高于此值。又如超临界水氧化技术要

求废水在 374℃ 的高温及 22.1MPa 的高压下被氧化剂氧化。另外,在有些高级氧化方法中存在催化剂难以回收的问题。例如 Fenton 试剂属于均相催化体系,出水中含有大量的铁离子,需进行后续处理以回收催化剂,这就造成处理成本高且易引起二次污染等问题。

### 3 高级氧化技术的研究进展与发展方向

#### 3.1 高效反应器的研究

高级氧化技术是集众多复杂影响因素于一体的综合过程。包括诸如水溶液化学,光化学,水力学,微界面物理化学等过程。高级氧化技术的高效性取决于高效的氧化剂,催化剂及与之匹配的高效反应器,高效经济的自动投药技术及原水水质化学等多方面因素。不同的高级氧化技术表现出不同的氧化特点从而要求与之反应特征相适应的高效反应器。

目前在对反应器的研究中,对光催化反应器的研究较多。一些研究者认为,通过可控的周期性照射可以提高光催化反应的光效率。基于这一思想,Sczechowski 等<sup>[3]</sup>设计制造了泰勒涡旋反应器。Ray<sup>[4]</sup>等也设计了类似的光催化反应器,引进了流体不稳定性来提高污染物的降解效率。他们在泰勒涡旋反应器中研究了苯酚和织物染料的降解,发现该反应器的降解效率比普通的管式反应器和多管式反应器的效率分别提高了 60% 和 125%。填充床式光催化反应器是在反应器内填充二氧化钛颗粒或者表面涂有二氧化钛膜的硅胶、石英砂和玻璃珠等。由于它有效地让光通过并且有较高比表面积,适用于用在具有较高传质能力的反应系统中。

超声波反应器是指有超声波引入并在其作用下进行化学反应的容器或系统,它是实现声化学反应的场所<sup>[4]</sup>。目前用于水处理的超声波反应器可归纳为两大类,一类是液哨式,它是利用机械办法产生超声波。另一类是利用机电效应来产生超声波,包括清洗槽式、变幅杆式、杯式和平行板式。Jorg Hofmann 等<sup>[5]</sup>利用变幅杆浸入式反应器研究了超声功率、变幅杆直径和变幅杆浸入深度等条件对苯基硫脲转换程度的影响。Prashant A 等<sup>[6]</sup>将杯式声化学反应器与声变幅杆反应器相结合,设计出综合了两种反应器的优点的双频反应器。

#### 3.2 高级氧化集成技术的研究

难降解有机废水是一种相当难于处理的废水,单一的处理技术通常存在处理效果差、处理成本高

等问题,因此,多种方法组合联用以达到处理效果与经济成本的最优化将成为难降解有机废水处理技术的发展方向之一。

李亚峰等<sup>[7]</sup>利用 Fenton 氧化预处理联合活性炭吸附对焦化废水进行处理。当  $H_2O_2$  投加量为 158mmol/L,  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]=1:10$ , 初始 pH=3 的条件下氧化 30min, 然后投加 1g/L 活性炭吸附 30min。处理后废水 COD 由 1935mg/L 降为 46.4mg/L, 达到国家一级排放标准。李茂等<sup>[8]</sup>采用树脂吸附—Fenton 试剂氧化组合工艺对某焦化企业产生的高浓度焦化废水进行处理。实验确定的工艺流程为原水过滤后,将其 pH 调至 2—3, 然后按与废水体积比为 3% 的比例投加质量分数为 10% 的  $CuSO_4$  溶液,进行化学沉淀、过滤,过滤出水以流量 1BV/h 流进装有 NDA—150 树脂的吸附柱,吸附出水用 Fenton 试剂氧化。在上述工艺条件下对该废水进行处理后,酚类污染物去除率接近 100%, COD 去除率为 74.82%。

#### 3.3 高级氧化法中非均相体系氧化技术的研究进展

近年来,国内外有不少研究人员采用催化氧化技术对高浓度、难降解的有机废水进行处理,取得了较好的处理效果。其中均相催化氧化法采用的催化剂和反应介质存在难以分离和引起二次污染等缺陷,例如采用 Fenton 试剂法处理的废水中的铁离子不易回收,易形成铁泥,增加了处理成本。又例如在均相催化湿式氧化系统中,均相催化剂混溶于废水中,随水流失,造成经济损失及对环境的二次污染,而从出水中回收催化剂,流程复杂,提高了废水处理成本,而相应的非均相催化氧化技术却有催化剂易分离、易回收、能循环使用、处理效果好等优点,具有很好的应用前景。

阳离子树脂可以通过离子交换对铁离子进行固定化,进而制备出异相催化剂。赵进才等<sup>[9]</sup>利用强酸性阳离子树脂制得了树脂/ $Fe^{3+}$  催化剂,在可见光照射下降解有机染料,此非均相 Photo—Fenton 体系在底物不存在的情况下,  $H_2O_2$  不发生分解,对氧化剂  $H_2O_2$  具有很高的利用率,使反应可在中性甚至碱性介质中进行,并证明 FeR 上的铁离子不能直接和  $H_2O_2$  反应生成超氧自由基,铁离子只能和催化剂表面的激发态的染料分子反应。一些无机材料如:活性炭、分子筛、膨润土、层状粘土等,由于其特殊的结构和良好的物理特性因而是铁离子的理想载体。分子筛是沸石的一种,具有良好的择形选择性

和阳离子交换性,常被用作催化剂或催化剂的载体。Martinez 等<sup>[9]</sup>用中空分子筛 SBA-15 负载  $Fe^{3+}$ ,经焙烧后铁以赤铁矿的形式分散在硅土的内部,有效的提高了光催化活性,在光照( $>313\text{ nm}$ )下可降解苯酚,表现出良好的催化活性和稳定性。

### 3.4 处理后废水中中间产物的研究及毒性的评价问题

高级氧化法在对废水中大分子有机物的降解过程当中,会产生一些中间产物。有时中间产物的毒性与危害性甚至比母体化合物要高得多,而且这些中间产物的形成还可能影响到后续的生化处理效果。Chiron 等<sup>[10]</sup>应用 Fenton 试剂降解莠去津,发现在母体农药被完全降解后中间产物仍然存在,并且有些产物相当稳定。Parra 等<sup>[11]</sup>通过 UV/Fenton 法对两种难以生物降解的除草剂溴谷隆和异丙隆进行实验,发现溴谷隆虽然在 20min 内已被彻底降解,但其芳香族中间产物的含量在反应 1h 后仍然很高,并且一直保持稳定的浓度直到 6h 后才开始降低,其脂肪族的中间产物含量不断增加,直到 8h 后仍未见下降。

采用高级氧化法对有机废水处理,水中会产生一些中间产物,由于出水中成分种类繁多,如何对处理后的出的水安全性进行简单有效的评价成为关注问题之一。美国环保局建立了一系列评价废水综合毒性的试验准则,采用标准的水生脊椎动物、无脊椎动物和植物来测定废水的急性和短期慢性毒性,通常用  $1/LC50$  或  $1/EC50$  来表示废水毒性的高低。 $1/LC50$  或  $1/EC50$  值越小表明废水生物毒性越低,同时表明该废水对生态环境影响越小,也反映出对废水处理的效果越好。

## 4 结语

工业有机废水成分复杂,含有大量难降解有机物质,可生化性差,采用传统的生化处理方法一般难以获得良好的处理效果。与传统处理方法相比,高级氧化技术具有明显的优势,具有良好的应用价值。目前高级氧化技术在我国运用、研究工作刚刚开始

不久,许多技术理论问题有待解决,因此在我国积极开展高级氧化技术的研究与应用,不仅对解决我国难降解有机废水生化处理效果差,出水水质不达标等问题具有现实意义而且对发展我国环境保护行业的高新技术具有更加深远的意义。

### 参考文献:

- [1] CHIRON S, FERNANDEZ-ALBA A, RODRIGUEZ A, et al. Pesticide Chemical Oxidation: State - Of - The - Art[J]. Wat Res, 1999, 34(2): 366-377.
- [2] 黄永兰. 高级氧化技术深度处理焦化废水的研究: 学位论文[D]. 南京理工大学, 2006.
- [3] 刘秀华等. 水处理中多相光催化反应器的研究进展[J]. 催化学报 2005, 26(5): 433-439.
- [4] 冯若, 李茂庆. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992.
- [5] Jorg Hofmann, Ute Freier, Mike Weeks. The conversion efficiency of phenylthiocarbamide in a amplitude transformer[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, 29(10): 271-275.
- [6] Prashant A Tatake, Aniruddha B Pandit. An improved sonochemical reactors[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(13): 4987-4995.
- [7] 李亚峰, 王春敏等. Fenton 氧化与吸附法联合处理焦化废水的研究[J]. 沈阳建筑大学学报, 2006, 21(4): 354-359.
- [8] 李茂, 韩永忠等. 树脂吸附-Fenton 氧化法处理高浓度焦化废水[J]. 工业水处理, 2006, 26(10): 23-26.
- [9] 赵超等. Fenton 及 Photo-Fenton 非均相体系降解有机污染物的研究进展[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 355-359.
- [10] CHIRONS, FERNAND EZZALBA A, RODR IGU EZ A, et al. Pesticide Chemical Oxidation: S tate 2O f2The2Art [J]. Wat Res, 1999, 34 ( 2 ) : 3662377.
- [11] PARRA S, SARR IA V, MALA TO S, et al. Photochemical Versus Coupled Photochemical - biological Flow System for the Treatment of Two Bio recaltrant Herbicides: Metobromuron and Isoproturon[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27: 1532168.